

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-352928

(P2004-352928A)

(43) 公開日 平成16年12月16日(2004.12.16)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C09K 11/08  
C09K 11/08  
F21V 3/04  
F21V 9/08  
H01J 61/35

F 1

C09K 11/08 J  
C09K 11/06 660  
F21V 3/04 B  
F21V 9/08 C  
H01J 61/35 L

テーマコード(参考)

4H001

5CO43

5FO41

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 29 頁) 最終頁に統く

(21) 出願番号

特願2003-154571(P2003-154571)

(22) 出願日

平成15年5月30日(2003.5.30)

(71) 出願人

000005968

三菱化学株式会社

東京都港区芝五丁目33番8号

(74) 代理人

100118201

弁理士 千田 武

(74) 代理人

100104880

弁理士 古部 次郎

(72) 発明者

清水 完二

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番

地 三菱化学株式会社内

(72) 発明者

村山 徹郎

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番

地 三菱化学株式会社内

F ターム(参考) 4H001 CA01 CA05 CA07

最終頁に統く

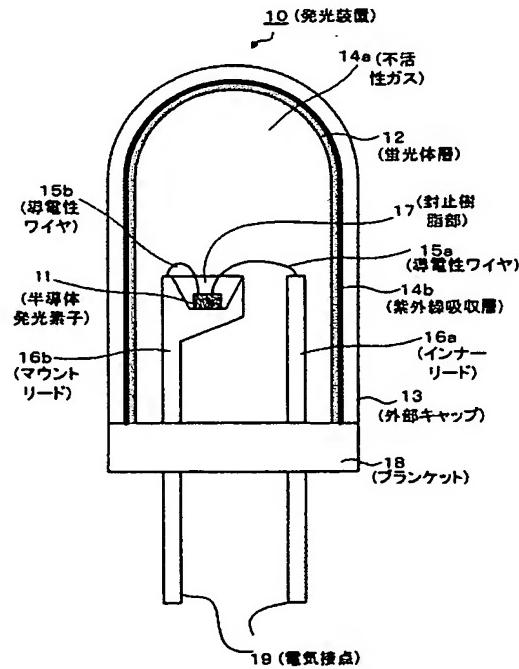
(54) 【発明の名称】発光装置及び照明装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】長寿命で演色性が良く、色再現範囲が広く、且つ、高強度の発光を発生させることのできる発光装置、それを使用した照明装置を提供すること。

【解決手段】プランケット18と、プランケットの上部を覆い、例えばガラス等の光透過性材料でドーム型に形成された外部キャップ13と、プランケットに取り付けられたマウントリード16b及びインナーリード16aと、マウントリード16b上部のカップ内に収納された半導体発光素子11と、マウントリード16b上部のカップ内に充填され、半導体発光素子11を固定するエポキシ樹脂等の封止樹脂部17と、赤色蛍光体がバインダー樹脂中に混合分散され、外部キャップ13の内側に塗布された被膜の蛍光体層12と、蛍光体層12と外部キャップ13との間に挟まれて形成された紫外線吸収層14bと、を有し、外部キャップ13の内部は、真空又は窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス14aが充填される。

【選択図】 図1



(2)

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

近紫外光から可視光領域の光を発光する発光体と、  
前記発光体からの光により発光する少なくとも1種の蛍光性錯体を含有する蛍光体と、を備え、  
前記蛍光体に、波長が350nm以下の光が実質的に照射されないことを特徴とする発光装置。

## 【請求項 2】

前記発光体が、半導体発光素子であって、半導体発光素子と前記蛍光体との間に波長が350nm以下の光を吸収する光吸收手段を設けるか、実質的に350nm以下の光を発光しない半導体発光素子を用いることにより、前記蛍光体に、波長が350nm以下の光が実質的に照射されないことを特徴とする請求項1記載の発光装置。

## 【請求項 3】

前記半導体発光素子は、360nmから470nmの範囲にピーク波長を有する光を発光する半導体発光素子であることを特徴とする請求項2記載の発光装置。

## 【請求項 4】

前記発光体と前記蛍光体との間に、波長が350nm以下の光を吸収する光吸收手段を設けることにより、前記蛍光体に、波長が350nm以下の光が実質的に照射されないことを特徴とする請求項1記載の発光装置。

## 【請求項 5】

前記発光体が、放電ランプであることを特徴とする請求項4記載の発光装置。

## 【請求項 6】

前記蛍光体の外側に紫外線吸収層を設けることにより、前記蛍光体に、波長が350nm以下の光が実質的に照射されないことを特徴とする請求項1乃至5いずれか1項記載の発光装置。

## 【請求項 7】

前記蛍光体は、真空又は不活性ガスの雰囲気下に置かれていることを特徴とする請求項1乃至6いずれか1項記載の発光装置。

## 【請求項 8】

前記発光体と、前記蛍光体が、樹脂により封止されていることを特徴とする請求項1乃至6いずれか1項記載の発光装置。

## 【請求項 9】

前記蛍光性錯体は、希土類イオン錯体であることを特徴とする請求項1乃至8いずれか1項記載の発光装置。

## 【請求項 10】

前記希土類イオン錯体は、芳香族環を含む置換基を有するβ-ジケトン又は芳香族環を含む置換基を有するカルボン酸から誘導されるアニオンを配位子とする希土類イオン錯体であることを特徴とする請求項9記載の発光装置。

## 【請求項 11】

前記希土類イオン錯体は、ルイス塩基を補助配位子とすることを特徴とする請求項9又は10記載の発光装置。

## 【請求項 12】

前記希土類イオン錯体は、ユーロビウム錯体であることを特徴とする請求項9乃至11いずれか1項記載の発光装置。

## 【請求項 13】

前記蛍光体は、蛍光性錯体を含有する赤色蛍光体、並びに青色蛍光体及び緑色蛍光体を備えることを特徴とする請求項1乃至12いずれか1項記載の発光装置。

## 【請求項 14】

(a-1) 近紫外光から可視光領域の光を発光する発光体及び前記発光体からの光により発光する少なくとも1種の蛍光性錯体を含有する蛍光体を内部に備えた光透過性の容器、

(3)

又は、(a-2) 近紫外光から可視光領域の光を発光する発光体及び前記発光体からの光により発光する少なくとも1種の蛍光性錯体を含有する蛍光体を内部に備えた樹脂封止体と、

(b) 前記蛍光体を紫外線から遮蔽する紫外線遮蔽手段と、を有することを特徴とする発光装置。

**【請求項15】**

前記紫外線遮蔽手段が、前記容器の外側又は内側、あるいは前記樹脂封止体の外側に設けた紫外線吸収層であることを特徴とする請求項14記載の発光装置。

**【請求項16】**

前記紫外線吸収層が、紫外線吸収剤を配合した樹脂層であることを特徴とする請求項15記載の発光装置。

**【請求項17】**

前記紫外線遮蔽手段が、紫外線吸収剤を含有する光透過性材料により形成された前記容器又は樹脂封止体であることを特徴とする請求項14乃至16いずれか1項記載の発光装置。

**【請求項18】**

前記紫外線吸収層が、波長が400nm以下の光を吸収する1種又は2種以上の紫外線吸収剤を配合したものであることを特徴とする請求項16又は17記載の発光装置。

**【請求項19】**

前記発光体と当該蛍光体との間に、波長が350nm以下の光を吸収する光吸收手段をさらに設けることを特徴とする請求項14乃至18いずれか1項記載の発光装置。

**【請求項20】**

請求項1乃至19いずれか1項記載の発光装置を備えることを特徴とする照明装置。

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

**【発明の属する技術分野】**

本発明は発光装置及び照明装置に関し、より詳しくは、蛍光体の耐久性が改良された発光装置、これを使用した照明装置に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】**

従来、水銀ランプ等の放電ランプや半導体発光素子の光を蛍光体で色変換させた発光装置が照明等に使用されている。これらの発光装置は、青、赤及び緑色光を混合し、白色その他の様々な色の光を、広い色再現範囲で、むらなくかつ演色性良く発光させるために多くの検討がなされている。なかでも、発光ダイオード(LED)や半導体レーザー(LD)等の半導体発光体を用いた発光装置は、発光効率が高く、水銀を使用しない等の環境対策面の利点もあり、LEDやLDと蛍光体を組み合わせた発光装置の開発が盛んに行われている。

**【0003】**

特に、LEDやLDのような半導体発光素子と、 $\beta$ -ジケトンのアニオンを配位子とするユーロピウム(Eu)錯体等の蛍光性錯体を含有する有機赤色蛍光体とを組み合わせて使用する発光装置は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu等の無機赤色蛍光体を使用する蛍光灯と比べて、近紫外光から可視光の光を効率よく吸収し、高輝度な発光を得ることができる装置として報告されている(特許文献1及び特許文献2参照)。

**【0004】**

**【特許文献1】**

特開平10-12925号公報

**【特許文献2】**

特表2000-509912号公報

**【0005】**

**【発明が解決しようとする課題】**

## (4)

ところで、特許文献1及び特許文献2において報告されているような、ユーロピウム錯体を含む赤色蛍光体は光劣化し易く、耐久性が要求される発光装置の実用化は困難であった。特に、屋外で使用する場合には、太陽光の紫外線により、光劣化しやすいという問題があった。また、近年、LEDやLDの開発は、より短波長の光を発光する方向に向けられている。その結果、発光体からの光が短波長になるほど光エネルギー的に大きくなるため、封止材や蛍光体等の劣化が著しく、長期間使用することが困難であることから、耐久性を改善する必要性が生じている。

## 【0006】

本発明は、このような蛍光性錯体、特にユーロピウム錯体のような希土類イオン錯体を使用する発光装置を開発する際に浮き彫りになった問題を解決すべくなされたものである。即ち、本発明の目的は、長寿命で演色性が良く、色再現範囲が広く、且つ、高強度の発光を発生させることのできる発光装置、それを使用した照明装置を提供することを目的とするものである。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

かかる課題を解決すべく、本発明が適用される発光装置は、蛍光性錯体を含む蛍光体に特定の波長の光が照射されない。即ち、本発明が適用される発光装置は、近紫外光から可視光領域の光を発光する発光体と、発光体からの光により発光する少なくとも1種の蛍光性錯体を含有する蛍光体と、を備え、この蛍光体に、波長が350nm以下の光が実質的に照射されないことを特徴とするものである。

## 【0008】

本発明が適用される発光装置における発光体は、半導体発光素子であって、半導体発光素子と蛍光体との間に波長が350nm以下の光を吸収する光吸収手段を設けるか実質的に350nm以下の光を発光しない半導体発光素子を用いることにより、蛍光体に、波長が350nm以下の光が実質的に照射されないことが好ましい。この場合、半導体発光素子は、360nmから470nmの範囲にピーク波長を有する光を発光する半導体発光素子であることが好ましい。

## 【0009】

また、発光体と蛍光体との間に、波長が350nm以下の光を吸収する光吸収手段を設けることにより、蛍光体に、波長が350nm以下の光が実質的に照射されないことが好ましい。発光体は、放電ランプであることが好ましい。また、蛍光体の外側に紫外線吸収層を設けることにより、蛍光体に、波長が350nm以下の光が実質的に照射されないことが好ましい。

## 【0010】

さらに、蛍光体は、真空又は不活性ガスの雰囲気下に置かれていることが好ましい。また、発光体と、蛍光体が、樹脂により封止されていることが好ましい。

## 【0011】

本発明が適用される発光装置における蛍光体が含有する蛍光性錯体は、希土類イオン錯体であることが好ましい。このような希土類イオン錯体は、芳香族環を含む置換基を有するβ-ジケトン又は芳香族環を含む置換基を有するカルボン酸から誘導されるアニオンを配位子とする希土類イオン錯体であることが好ましい。さらに、希土類イオン錯体は、ルイス塩基を補助配位子することが好ましい。また、希土類イオン錯体は、ユーロピウム錯体であることが好ましい。

## 【0012】

さらに、本発明が適用される発光装置における蛍光体は、蛍光性錯体を含有する赤色蛍光体、並びに青色蛍光体及び緑色蛍光体を備えることが好ましい。

## 【0013】

一方、本発明は、(a-1)近紫外光から可視光領域の光を発光する発光体及び発光体からの光により発光する少なくとも1種の蛍光性錯体を含有する蛍光体を内部に備えた光透過性の容器、又は、(a-2)近紫外光から可視光領域の光を発光する発光体及び発光体

(5)

からの光により発光する少なくとも1種の蛍光性錯体を含有する蛍光体を内部に備えた樹脂封止体と、(b) 蛍光体を紫外線から遮蔽する紫外線遮蔽手段と、を有することを特徴とする発光装置として把握される。

## 【0014】

この場合、紫外線遮蔽手段が、容器の外側又は内側、あるいは樹脂封止体の外側に設けた紫外線吸収層であることが好ましい。また、紫外線遮蔽手段が、容器の外側又は内側、あるいは樹脂封止体の外側に設けた紫外線吸収層であることが好ましい。このような紫外線吸収層は、紫外線吸収剤を配合した樹脂層であることが好ましい。また、紫外線遮蔽手段が、紫外線吸収剤を含有する光透過性材料により形成された容器又は樹脂封止体であることが好ましい。このような場合の紫外線吸収層は、波長が400nm以下の光を吸収する1種又は2種以上の紫外線吸収剤を配合したものであることが好ましい。さらに、発光体と蛍光体との間に、波長が350nm以下の光を吸収する光吸収手段をさらにあることが好ましい。さらに、発光体と蛍光体との間に、波長が350nm以下の光を吸収する光吸収手段をさらに設けることが好ましい。そして、本発明が適用される発光装置を備える照明装置を提供することができる。

## 【0015】

一般に、有機化合物は紫外線により光化学反応を起こすことが知られ（例えば、杉森彰著「有機光化学」1991年（裳華房）、この光化学反応により有機材料が劣化する。この劣化は短波長の光ほど、劣化の程度が大きいことが知られている。そこで、種々の条件下で紫外線カットフィルタにより照射する紫外光の波長を調節して、紫外光波長によるユーロピウム錯体の劣化について調べたところ、特に、350nm以下の短波長の光の場合、有機材料の劣化が顕著であることが明かとなった。

## 【0016】

すなわち、紫外光の内、特に350nm以下の短波長光が配位子化合物等の有機材料の劣化に大きく関与し、それより長波長の光では劣化しにくい。したがって、本発明が適用される発光装置において使用する蛍光性錯体には、実質的に350nm以下の光から遮蔽される手段を設けることが、蛍光体の劣化を低減するために極めて有効である。

## 【0017】

例えば、実質的に350nm以下の光を発光しない光源を選択すること、光源から発光される350nm以下の光を紫外線吸収層により遮蔽すること、紫外線吸収層を用いて外光からの紫外線が蛍光体に照射されないようにすること等が挙げられる。紫外線カットフィルタを用いた実験の結果、紫外線カットフィルタの透過スペクトルから、350nmにおける透過率が5%以下の場合、実質的に遮蔽していると見なすことが出来る。紫外線による劣化は、配位子分子においても起きるため、ユーロピウム錯体以外の他の希土類イオン錯体でも同様に効果があると考えられる。

## 【0018】

本発明が適用される発光装置において使用する蛍光性錯体が、発光体からの光に対して実質的に350nm以下の光から遮蔽される手段としては、例えば、▲1▼発光体と蛍光体の間に、実質的に350nm以下の紫外光を吸収する紫外線吸収物質を含有する紫外線吸収層を設け、水銀ランプ等の放電ランプからの350nm以下の光を遮断する方法、▲2▼350nm以下の波長光を実質的に発光しない、LEDやLDからなる半導体発光体を光源として用いる方法が挙げられる。

## 【0019】

また、外光からの紫外光に対しては、蛍光体と外光との間に紫外線吸収層を設け外光の紫外線を遮断する方法が挙げられる。この場合には、蛍光体に対して発光体からの光を遮蔽しないように配置することが必要である。また、外光からの紫外光は、錯体以外に共存する樹脂などの有機化合物の光劣化対策も考慮すると、400nm以下の紫外光を遮蔽することが望ましい。

## 【0020】

本発明が適用される発光装置において、発光体としてLED、LDを使用する場合は、発光体素子の上側に、蛍光性錯体を含有する蛍光体を樹脂に混合又は分散させた樹脂組成物による被膜の蛍光体層を形成するか、LED、LDを覆うエポキシ樹脂等の封止樹脂中に蛍光体を混合又は分散させて配置する。前者の場合は、蛍光体層の上部に紫外線吸収層を

## (6)

積層するか、蛍光体層上部に設けられる封止樹脂中に紫外線吸収物質を含有させることにより、外光からの紫外線を遮断できる。又、後者の場合は、例えば、後述の第2の実施の形態に示すように発光体及び蛍光体を内部に備えた封止樹脂体の外側を覆うように、紫外線吸収層を形成する。いずれも、蛍光体や樹脂が劣化を受けるおそれがある400nm以下の波長域の外光からの紫外光が遮蔽され、極めて良好な耐光堅牢度を得ることが出来る。

## 【0021】

さらに、ガラス又は樹脂ガラス等の光透過性材料を用いたランプ型の発光装置の場合、ランプ容器に用いる光透過性材料に紫外線吸収剤を混合する、ランプ容器の外側又は内側に紫外線吸収層を設ける等の紫外線吸収処理を施すことにより、蛍光体に350nm以下、好ましくは400nm以下の波長の紫外線をカットすることが出来る。ランプ型発光装置の場合、さらに、ランプ内部を真空又は不活性ガス置換により低酸素濃度雰囲気にすることで、耐光性は飛躍的に向上させることが可能となる。酸素濃度としては、1000ppm以下、好ましくは100ppm以下、より好ましくは20ppm以下である。

## 【0022】

## 【発明の実施の形態】

以下に、本実施の形態が適用される発光装置について説明する。

## (第1の実施形態)

図1は、本実施の形態における発光装置を説明するための図である。図1に示された発光装置10は、プランケット18と、プランケット18の上部を覆い、例えばガラス等の光透過性材料でドーム型に形成された外部キャップ13と、プランケット18に取り付けられたマウントリード16b及びインナーリード16aと、プランケット18の下部に取り付けられ、マウントリード16b及びインナーリード16aと導通する電気接点19と、マウントリード16b上部のカップ内に収納された半導体発光素子11と、マウントリード16b上部のカップ内に充填され、半導体発光素子11を固定するエポキシ樹脂等の封止樹脂部17と、赤色蛍光体がバインダー樹脂中に混合分散され、外部キャップ13の内側に塗布された被膜の蛍光体層12と、蛍光体層12と外部キャップ13との間に挟まれて形成された紫外線吸収層14bと、インナーリード16aと半導体発光素子11とを導通する導電性ワイヤ15aと、半導体発光素子11とマウントリード16bとを導通する導電性ワイヤ15bと、を有し、外部キャップ13の内部は、真空又は窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス14aが充填されている。

## 【0023】

半導体発光素子11は、近紫外光から可視光領域で発光する。この光を蛍光体層12に含まれる蛍光体が吸収し、より長波長の可視光を発光する。蛍光体に用いられる希土類イオン錯体等の蛍光性錯体は、酸素存在下で光劣化しやすいことから、外部キャップ13の内部に不活性ガス14aを充填し、酸素を除去して耐光性の向上をはかる。不活性ガス14aを充填する代わりに、真空状態に保つことにより、蛍光体層12の耐光性を向上させ、発光装置10の耐久性を高めることも可能である。外部キャップ13の内部における酸素濃度を100ppm以下、好ましくは20ppm以下となるように酸素を除去することが好ましく、このような雰囲気下において、蛍光性錯体の耐光性は著しく向上する。また、低湿度下においても耐光性は向上する。

## 【0024】

近紫外光から可視光領域で発光する半導体発光素子11としては、半導体レーザ（LD）又は発光ダイオード（LED）等が用いられる。ピーク波長が過度に短波長側にある半導体発光素子11は、錯体及びバインダ樹脂等の有機化合物が光劣化しやすい傾向があるので好ましくない。又、ピーク波長が過度に長波長側にある場合は、蛍光性錯体の発光に必要な光励起エネルギーが得られず、蛍光体が発光できない。以上の理由から、半導体発光素子11の発光ピーク波長としては、360nmから470nmの範囲にあることが好ましく、特に、380nmから470nmにピーク波長を有するLD、LEDが好ましい。

## 【0025】

(7)

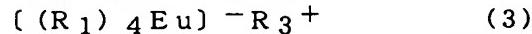
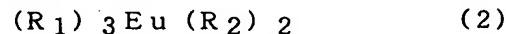
蛍光体層12は、蛍光性錯体とバインダ樹脂からなる樹脂組成物を、外部キャップ13の内側に塗布により形成された被膜の形態で設けられている。蛍光性錯体としては、特に限定されないが、通常、1種または2種以上の配位子アニオンと3価の希土類元素のイオンとの錯体である希土類イオン錯体が使用される。希土類元素としては、Sm、Eu、Tb、Ey、Tm等が挙げられる。なかでも、赤色蛍光体としてはEu(ユーロピウム)元素、青色蛍光体としてはTm(ツリウム)元素、緑色蛍光体としては、Tb(テルビウム)元素のイオン錯体が好ましい。尚、蛍光体層12には、前記希土類イオン錯体の他、無機蛍光体を適宜併用することも可能である。

## 【0026】

希土類イオン錯体の中でも、特に、無機蛍光体では困難である近紫外光照射において高輝度に発光する赤色蛍光体として、ユーロピウム錯体が好ましい。また、希土類イオン錯体は、芳香族環を含む置換基を有する $\beta$ -ジケトンのアニオン、あるいは芳香族基を含む置換基を有するカルボン酸イオンを配位子とする錯体であることが好ましい。

## 【0027】

芳香族環を含む置換基を有する $\beta$ -ジケトンのアニオンを配位子とする錯体としては、例えば、下記一般式(1)、(2)及び(3)のいずれか1つの式で表されるユーロピウム錯体が挙げられる。



(式(1)、(2)及び(3)中、 $R_1$ は芳香族環を含む置換基を有する $\beta$ -ジケトンのアニオンであり、 $R_2$ はルイス塩基からなる補助配位子であり、 $R_3^+$ は4級アンモニウムイオンである。)

## 【0028】

式(1)、(2)及び(3)における芳香族環を含む置換基を有する $\beta$ -ジケトンとしては、少なくとも1つの芳香族基を有することが好ましく、さらに、この芳香族基としては、置換基を有することがある芳香族炭化水素化合物又は芳香族複素環化合物が挙げられる。芳香族炭化水素化合物としては、例えば、ベンゼン、ナフタリン、フェナントレン等が挙げられる。芳香族複素環化合物としては、フラン、チオフェン、ピラゾリン、ピリジン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン等の酸素、窒素、硫黄原子を含む複素環化合物が挙げられる。

## 【0029】

また、これらの芳香族炭化水素化合物又は芳香族複素環化合物の置換基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基；トリフルオロメチル、ペニタフルオロメチル等のフルオロアルキル基；メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基；ベンジル、フェネチル等のアリールオキシ基；ヒドロキシリル基；アリル基；アセチル、プロピオニル等のアシル基；アセトキシ、プロピオニルオキシ、ベンゾイルオキシ等のアシルオキシ基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル等のアリールオキシカルボニル基；カルボキシリル基；カルバモイル基；アミノ基；ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、アセチルメチルアミノ等の置換アミノ基；メチルチオ、エチルチオ、フェニルチオ、ベンジルチオ等の置換チオ基；メルカプト基；エチルスルfonyl、フェニルスルfonyl等の置換スルfonyl基；シアノ基；フルオロ、クロロ、ブロモ、ヨード等のハロゲン基等が挙げられる。これらの置換基は、互いに結合して環を形成してもよい。

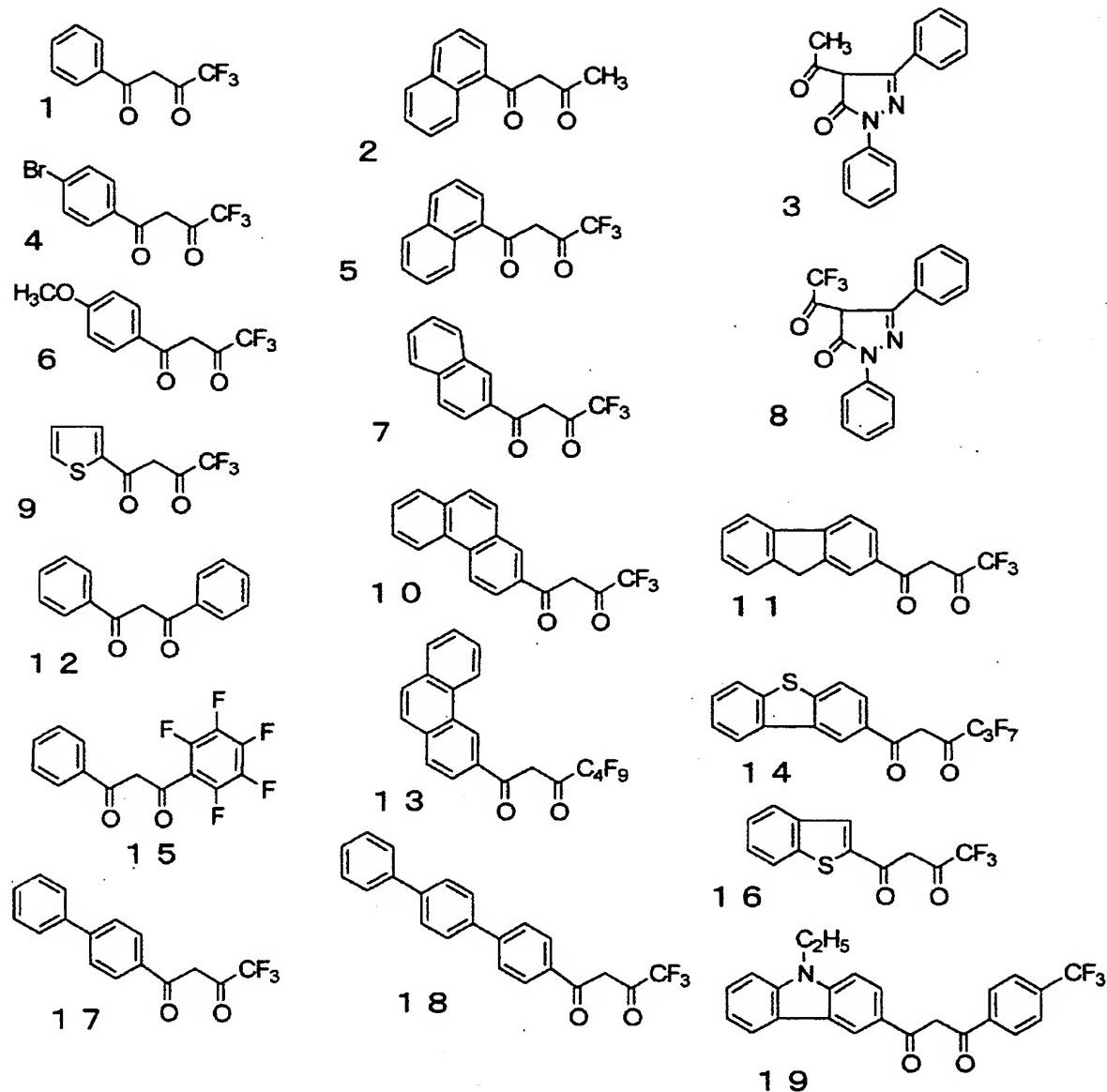
## 【0030】

$\beta$ -ジケトンを構成する芳香族基以外の置換基としては、前述した芳香族炭化水素化合物又は芳香族複素環化合物の置換基と同様な置換基（但し、ハロゲン基は除く）が挙げられる。芳香族環を含む置換基を有する $\beta$ -ジケトンの具体例(1～19)を以下に示す。なお、本実施の形態においてはこれらに限定されるものではない。

## 【0031】

(8)

## 【化1】



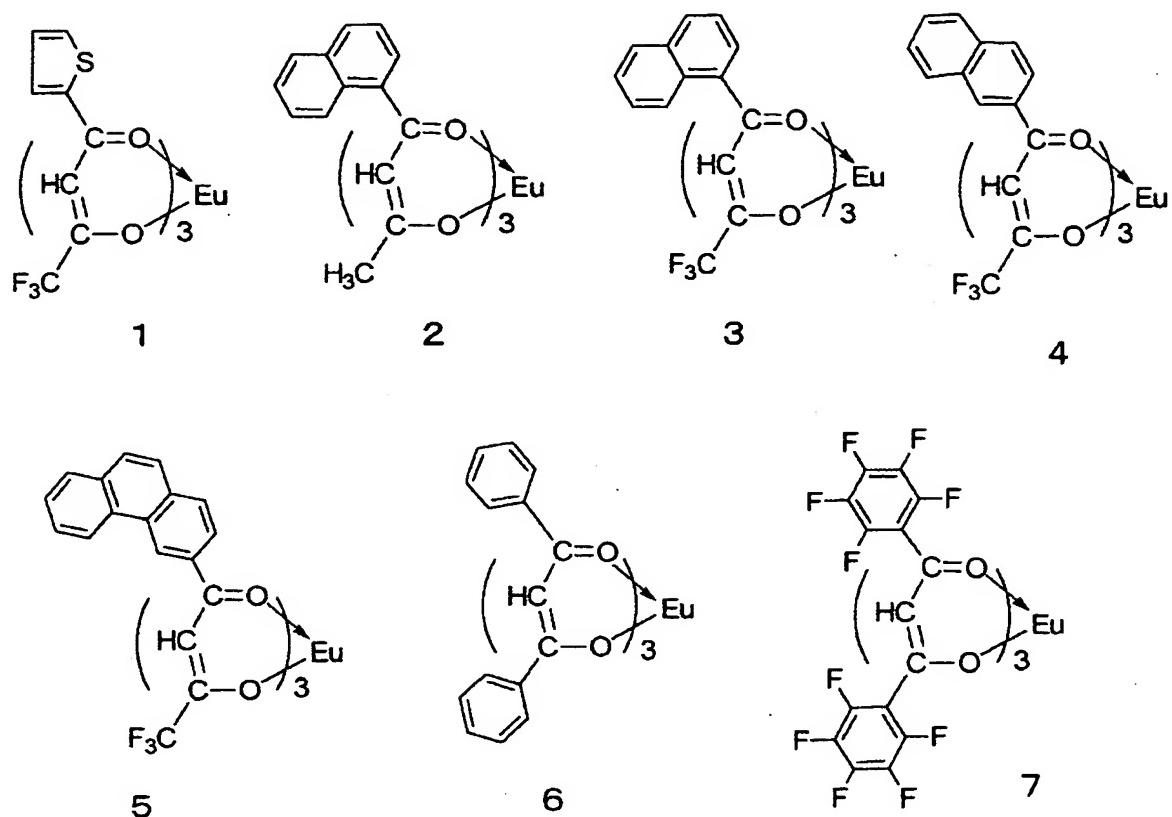
## 【0032】

一般式(1)で表されるユーロピウム錯体の具体例(1～7)を以下に示す。なお、本実施の形態においてはこれらに限定されるものではない。

## 【0033】

## 【化2】

(9)



## 【0034】

次に、一般式（2）で表されるユーロピウム錯体について説明する。一般式（2）におけるルイス塩基からなる補助配位子（R<sub>2</sub>）としては特に限定されないが、通常、ユーロピウムイオンに配位可能な窒素原子又は酸素原子を有するルイス塩基化合物から選択される。それらの例としては、置換基を有することがあるアミン、アミンオキシド、ホスフィンオキシド、スルホキシド等が挙げられる。補助配位子として使用される2個のルイス塩基化合物は、それぞれ異なる化合物でもよく、又、2個の化合物で1つの化合物を形成していてもよい。

## 【0035】

具体的には、例えば、アミンとしては、ビリジン、ピラジン、キノリン、イソキノリン、フェナントリジン、2, 2'-ビピリジン、1, 10-フェナントロリン等が挙げられる。アミンオキシドとしては、ビリジン-N-オキシド、2, 2'-ビピリジン-N, N'-ジオキシド等の上記アミンのN-オキシドが挙げられる。ホスフィンオキシドとしては、トリフェニルホスフィンオキシド、トリメチルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシド等が挙げられる。スルホキシドとしては、ジフェニルスルホキシド、ジオクチルスルホキシド等が挙げられる。これらに置換する置換基としては、前述した置換基が例示される。中でも、特に、アルキル基、アリール基、アルコシキル基、アラルキル基、アリールオキシ基、ハロゲン基等が好ましい。

## 【0036】

これらのルイス塩基化合物の中でも、ビピリジンやフェナントロリン等のように、分子内に配位する原子、例えば窒素原子等の2個存在する場合は、1つのルイス塩基化合物で2個の補助配位子と同様な働きをさせてもよい。なお、これらのルイス塩基化合物に置換する置換基としては、前述した置換基が例示される。中でも、特に、アルキル基、アリール基、アルコシキル基、アラルキル基、アリールオキシ基、ハロゲン基等が好ましい。

## 【0037】

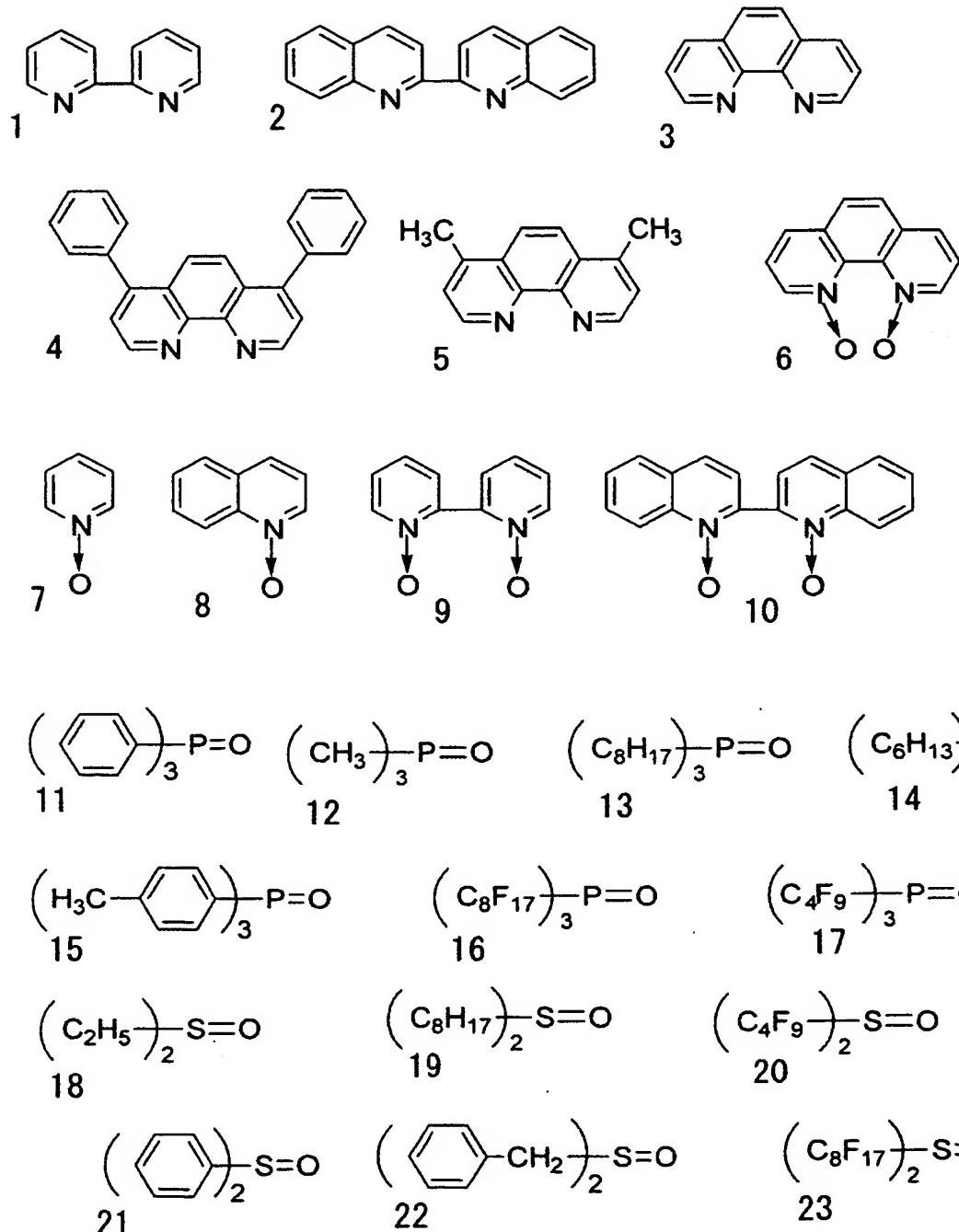
補助配位子として使用するルイス塩基化合物（R<sub>2</sub>）の具体例（1～23）を以下に例示

(10)

する。なお、本実施の形態において使用するルイス塩基化合物は、これらに限定されるものではない。

【0038】

【化3】



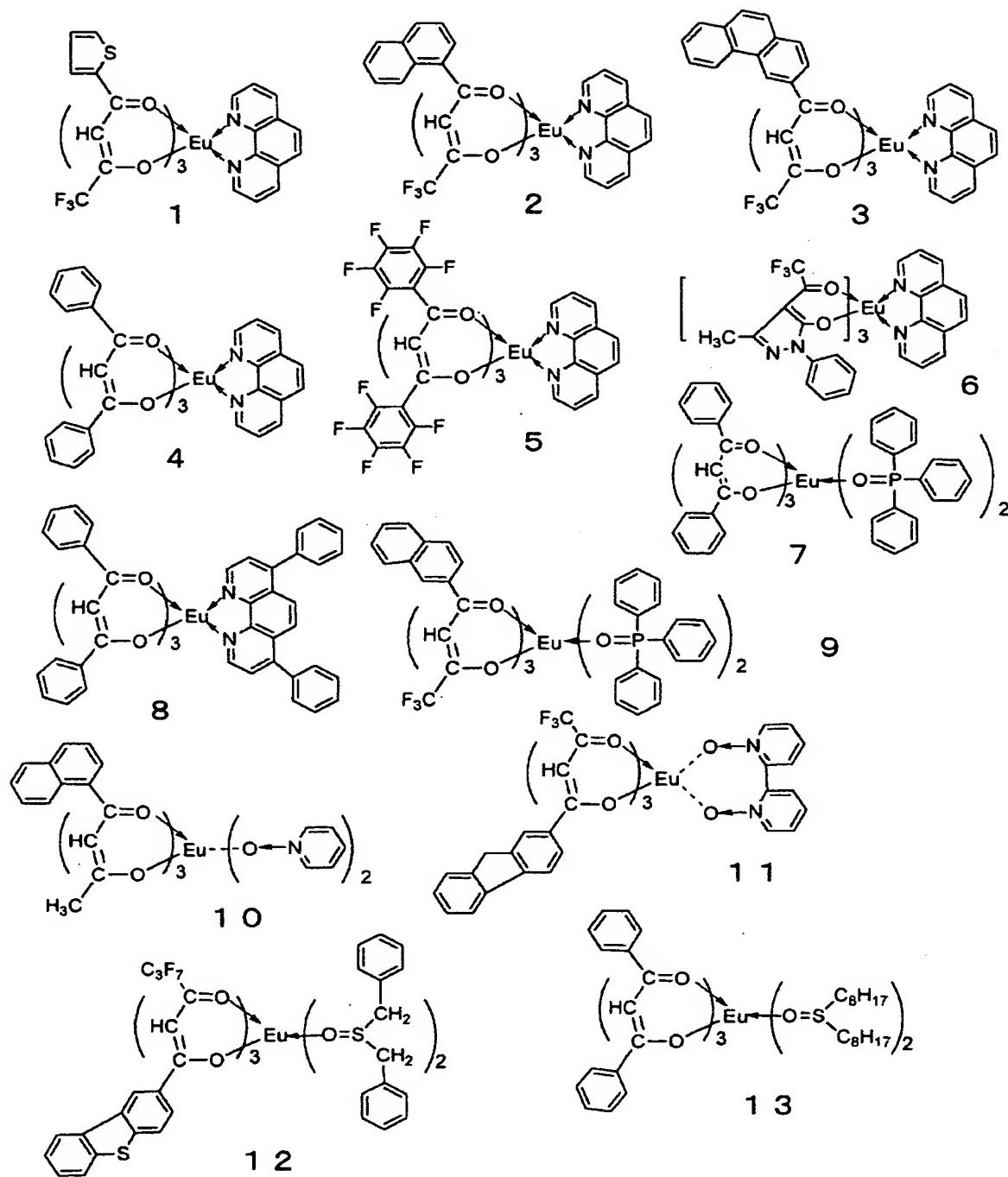
【0039】

一般式(2)で表されるユーロピウム錯体の具体例(1~13)を以下に示す。なお、本実施の形態においてはこれらに限定されるものではない。

【0040】

【化4】

(11)



## 【0041】

次に、一般式（3）で表されるユーロピウム錯体について説明する。一般式（3）におけるアンモニウムイオンとしては、アルキルアミン、アリールアミン、アラルキルイオンから誘導される4級アンモニウム塩が挙げられる。アミンの置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル等のアルキル基；ヒドロキシエチル、メトキシエチル等の置換アルキル基；フェニル、トリル等のアリール基；ベンジル、フェネチル基等のアリールアルキル基等が挙げられる。

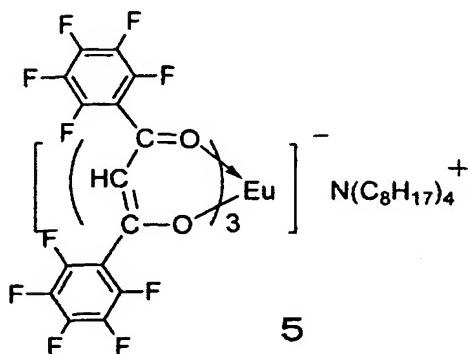
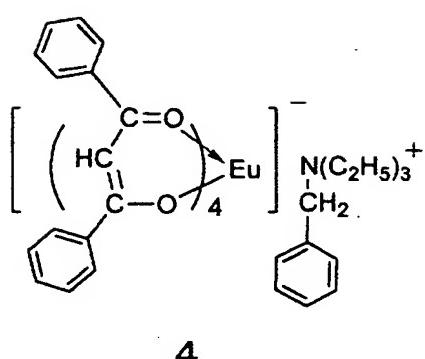
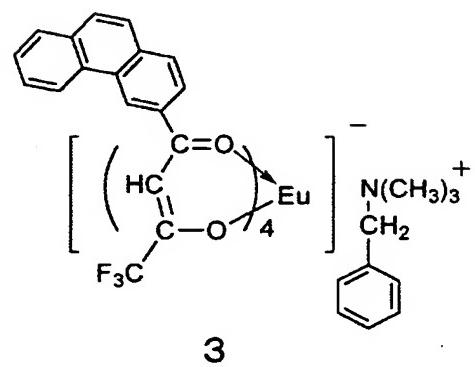
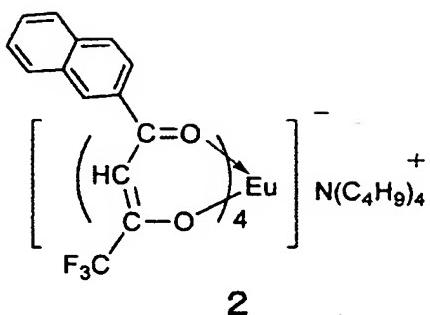
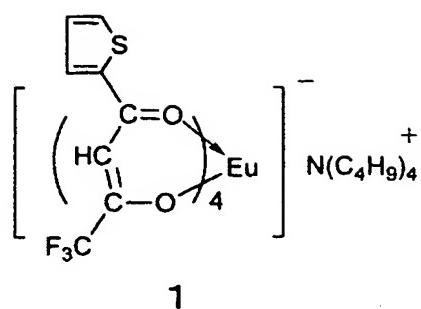
## 【0042】

一般式（3）で表されるユーロピウム錯体の具体例（1～5）を以下に示す。なお、本実施の形態においてはこれらに限定されるものではない。

## 【0043】

(12)

【化5】



【0044】

希土類イオン錯体のもう一つの化合物である、芳香族基を含む置換基を有するカルボン酸イオンを配位子とする錯体としては、例えば、下記一般式（4）で表されるユーロピウム錯体が挙げられる。

(R<sub>4</sub>- (X)<sub>n</sub>-COO)<sub>3</sub>Eu (R<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (4)

(式中、R<sub>4</sub>は、置換基を有することがある芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を少なくとも1つ含む基であり、Xは、2価の連結基であり、nは、0又は1であり、R<sub>5</sub>は、ルイス塩基からなる補助配位子である。)

【0045】

一般式（4）で表される配位子は、芳香族環を少なくとも1つ含み、π電子を8個以上有し、π電子共役系を構成するカルボン酸イオンを配位子として用いることが、吸収波長域の点から好ましい。又、芳香族環の個数は、カルボン酸イオンの母体化合物の三重項エネルギーが、ユーロピウムイオン励起状態エネルギーレベルよりも高いものであれば特に制限されないが、通常、3環式以下の芳香族又は芳香族複素環を用いることが好ましい。芳香族環の個数が4環以上の場合には、例えば、芳香族環を4環以上有するビレン等の化合物

(13)

は、半導体発光素子11からの光を吸収して励起された三重項エネルギーが低くなり、ユーロピウム錯体が発光しなくなるおそれがある。

## 【0046】

一般式(4)中のR<sub>4</sub>は、置換基を有することがある3環式以下の芳香族環、又は複素芳香族環から誘導される1価の基であることが好ましい。芳香族環としては、例えば、ベンゼン、ナフタリン、インデン、ビフェニレン、アセナフテン、フルオレン、フェナントレン、テトラリン、インダン、インデン等の芳香族単環式炭化水素又は芳香族縮合多環式炭化水素；ベンゾキノン、ナフトキノン、アントラキノン等の芳香族炭化水素から誘導される化合物等が挙げられる。複素芳香族環としては、フラン、ピロール、チオフェン、オキサゾール、イソキサゾール、チアゾール、イミダゾール、ピリジン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、クマリン、ベンゾピラン、カルバゾール、キサンテン、キノリン、トリアジン等の芳香族単環式複素環又は芳香族縮合多環式複素環等が挙げられる。

## 【0047】

また、R<sub>4</sub>が有する事がある置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基；トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル等のフルオロアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；エチニル基；フェニルエチニル、ピリジルエチニル、チエニルエチニル等のアリールエチニル基；メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基；フェニル、ナフチル等のアリール基；ベンジル、フェネチル等のアラルキル基；フェノキシ、ナフトキシ、ビフェニルオキシ等のアリールオキシ基；ヒドロキシル基；アリル基；アセチル、プロピオニル、ベンゾイル、トルオイル、ビフェニルカルボニル等のアシル基；アセトキシ、プロピオニルオキシ、ベンゾイルオキシ等のアシルオキシ基；メトキカルボニル、エトキカルボニル等のアルコキシカルボニル基；フェノキカルボニル等のアリールオキシカルボニル基；カルボキシル基；カルバモイル基；アミノ基；ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、アセチルメチルアミノ等の置換アミノ基；メチルチオ、エチルチオ、フェニルチオ、ベンジルチオ等の置換チオ基；メルカプト基；エチルスルフォニル、フェニルスルフォニル基等の置換スルフォニル基；シアノ基；フルオロ、クロロ、プロモ、ヨード等のハロゲン基等が挙げられる。これらの中でも、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シクロアルキル基、シクロアルキル基、アリールオキシ基、アラルキル基、エチニル基、ハロゲン基が好ましい。尚、R<sub>4</sub>は、これらの置換基に限定するものではない。また、これらの置換基はさらに置換基を有する事がある。

## 【0048】

次に、一般式(4)におけるカルボン酸イオンは、2価の連結基であるXを有さない場合(n=0)と有する場合(n=1)とに分けられる。更に、2価の連結基であるXを有する場合(n=1)、Xは、カルボニル基を有する場合及び有さない場合の2種類の形態に分けられる。このため一般式(4)におけるカルボン酸イオンは、さらに、カルボニル基を有さない下記一般式(5)とカルボニル基を有する一般式(6)とで表される。ユーロピウム錯体は、これらのカルボン酸イオンを配位子とする錯体構造のいずれもが使用することができる。

## 【0049】

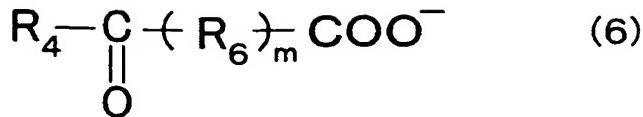
## 【化6】



## 【0050】

## 【化7】

(14)



【0051】

一般式(5)及び一般式(6)中、 $\text{R}_6$ は、2価の連結基となるものであればよいが、例えば、アルキレン基、環集合炭化水素から誘導される2価の連結基、脂肪族環、芳香族環、複素環から誘導される2価の連結基等が挙げられる。また、一般式(6)中、 $m$ は0又は1である。 $\text{R}_6$ の、アルキレン基としては、メチレン、エチレン等が挙げられる。環集合炭化水素としては、ピフェニル、テルフェニル、ビナフチル、シクロヘキシルベンゼン、フェニルナフタレン等が挙げられる。脂肪族環としては、シクロ pentan、シクロヘキサン、シクロヘプタン、ノルボルナン、ピシクロヘキシル等が挙げられる。芳香族環としては、前述した芳香族環の具体例と同様な化合物が挙げられる。複素環としては、前述した芳香族複素環の他に、ピラゾリン、ピペラジン、イミダゾリジン、モルホリン等の脂肪族複素環が挙げられる。その他、 $-\text{SCH}_2-$ 等のチオアルキレン； $-\text{OCH}_2-$ 等のオキシアルキレン；ビニレン( $-\text{C}=\text{C}-$ )等が挙げられる。尚、 $\text{R}_6$ は、これらの2価の置換基に限定するものではない。また、これらの2価の置換基はさらに置換基を有することがある。

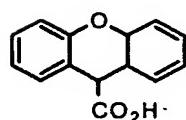
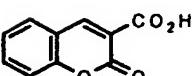
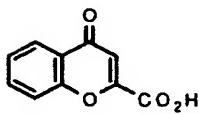
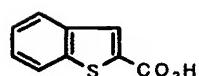
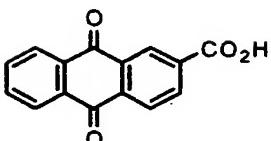
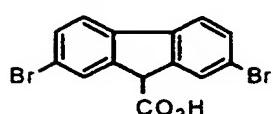
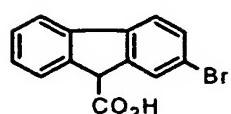
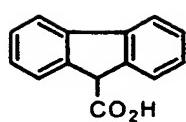
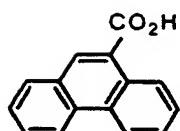
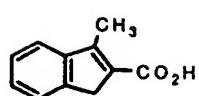
【0052】

一般式(4)におけるカルボン酸イオンが誘導されるカルボン酸の具体例を以下に例示する。なお、本実施の形態において使用するカルボン酸は、これらに限定されるものではない。一般式(4)において $n$ が0の場合の化合物は、以下のカルボン酸(1~10)が挙げられる。

【0053】

【化8】

(15)

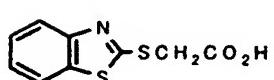
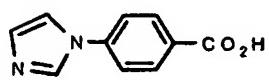
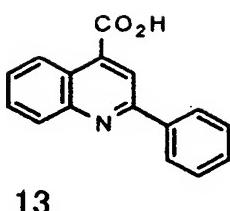
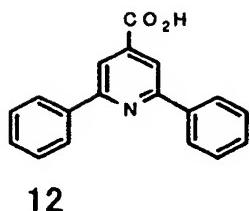
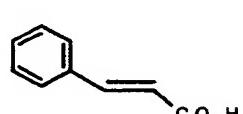


## 【0054】

次に、一般式(4)においてnが1であり、XがR<sub>6</sub>である場合（一般式(5)）の化合物は、以下のカルボン酸（11～15）が挙げられる。

## 【0055】

## 【化9】



## 【0056】

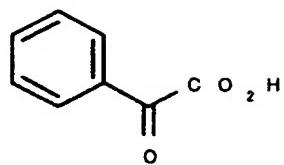
次に、一般式(6)において、mが0の場合の化合物は、以下のカルボン酸（16及び17）が挙げられる。

(16)

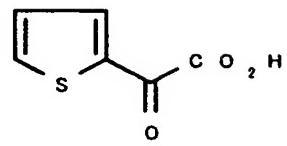
7) が挙げられる。

【0057】

【化10】



16



17

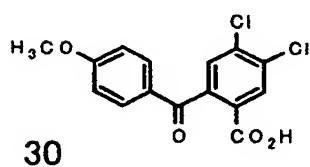
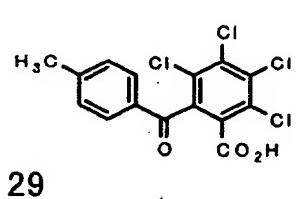
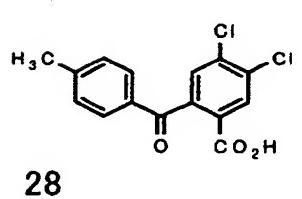
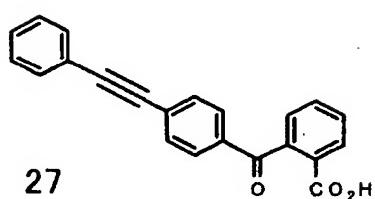
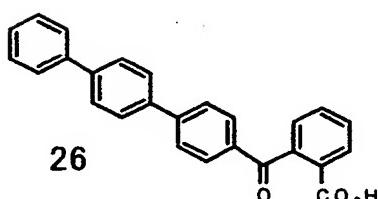
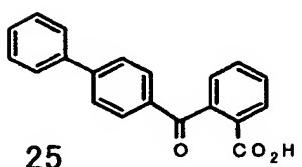
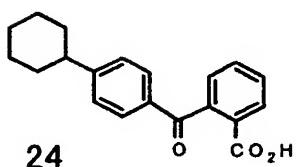
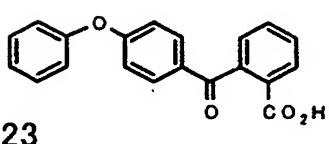
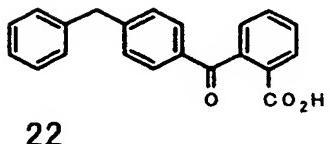
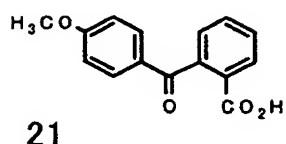
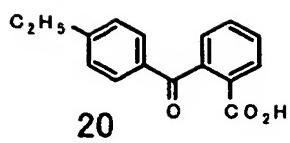
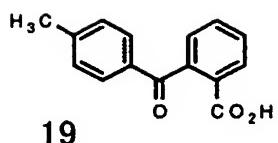
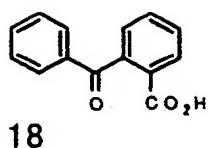
【0058】

一般式(6)において、mが1の場合であって、R<sub>4</sub>がフェニル基、R<sub>6</sub>がフェニル基の場合の化合物は、以下のカルボン酸(18~30)が挙げられる。

【0059】

【化11】

(17)



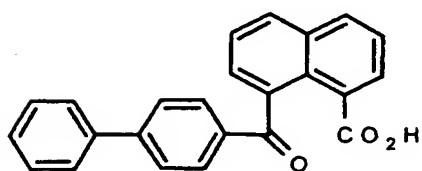
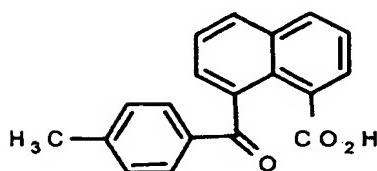
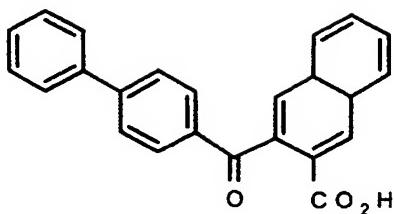
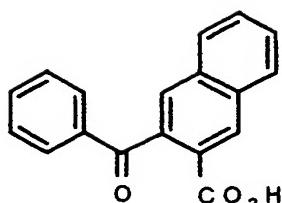
[0060]

一般式(6)において、 $m$ が1の場合であって、 $R_4$ がフェニル基、 $R_6$ がナフチル基の場合の化合物は、以下のカルボン酸(31～34)が挙げられる。

[0061]

### 【化 1 2】

(18)

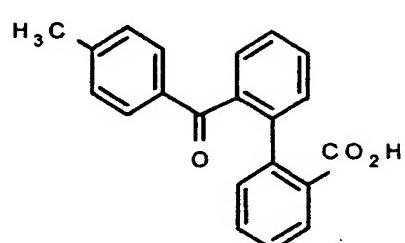
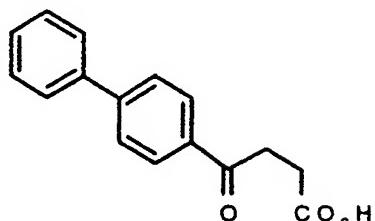
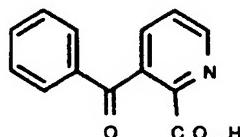


## 【0062】

一般式(6)において、mが1の場合であって、R<sub>4</sub>がフェニル基、R<sub>6</sub>がその他の基の場合の化合物は、以下のカルボン酸(35～37)が挙げられる。

## 【0063】

## 【化13】



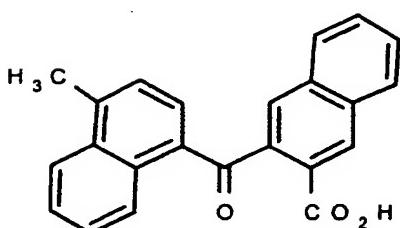
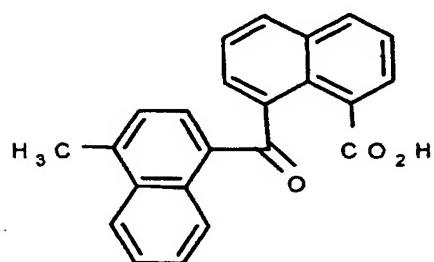
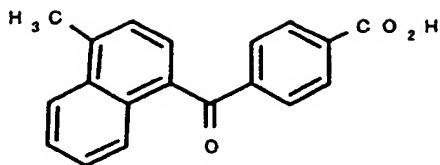
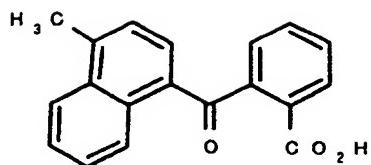
## 【0064】

一般式(6)において、mが1の場合であって、R<sub>4</sub>がナフチル基、R<sub>6</sub>が芳香族環の場合の化合物は、以下のカルボン酸(38～41)が挙げられる。

## 【0065】

## 【化14】

(19)

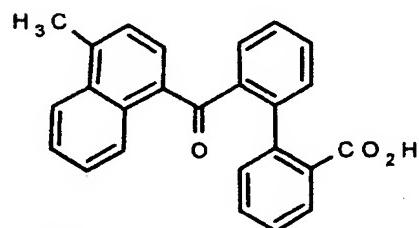
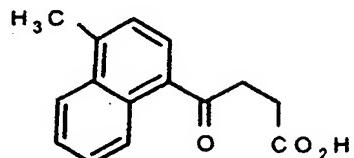
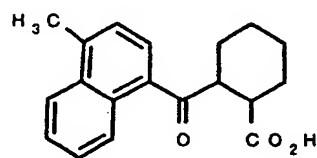


【0066】

一般式(6)において、mが1の場合であって、R<sub>4</sub>がナフチル基、R<sub>6</sub>がその他の基の場合の化合物は、以下のカルボン酸(42～44)が挙げられる。

【0067】

【化15】



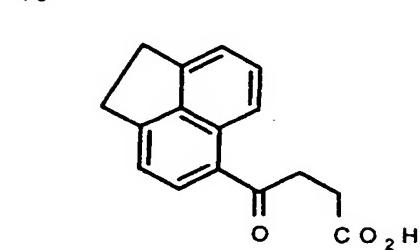
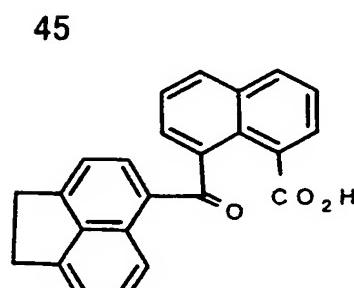
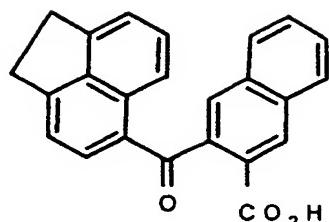
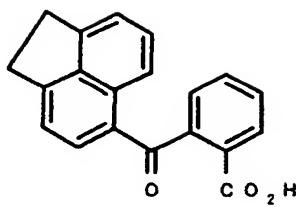
【0068】

一般式(6)において、mが1の場合であって、R<sub>4</sub>がアセナフチル基、R<sub>6</sub>がフェニル基の場合の化合物は、以下のカルボン酸(45～48)が挙げられる。

【0069】

【化16】

(20)

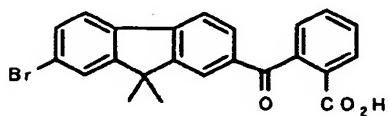
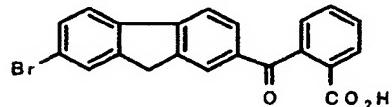
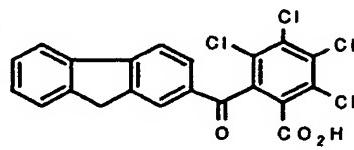
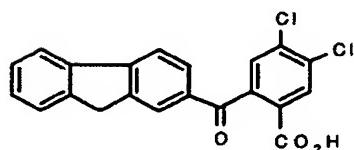
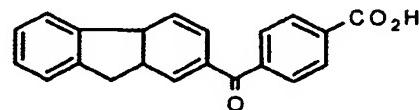
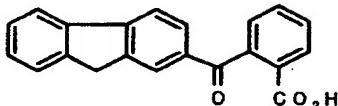


【0070】

一般式(6)において、mが1の場合であって、R<sub>4</sub>がフルオレニル基、R<sub>6</sub>がフェニル基の場合の化合物は、以下のカルボン酸(49～55)が挙げられる。

【0071】

【化17】



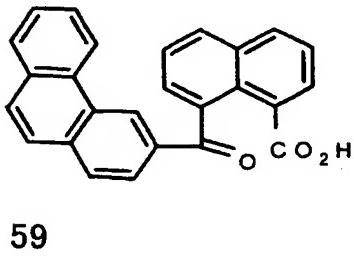
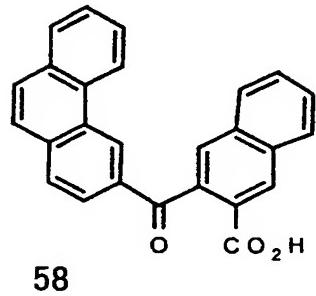
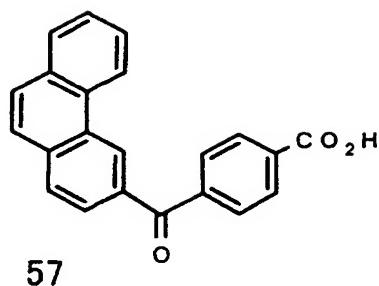
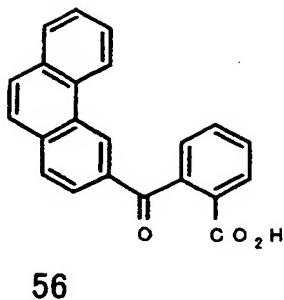
【0072】

一般式(6)において、mが1の場合であって、R<sub>4</sub>がフェナントレニル基、R<sub>6</sub>がフェニル基その他の場合の化合物は、以下のカルボン酸(56～59)が挙げられる。

【0073】

【化18】

(21)

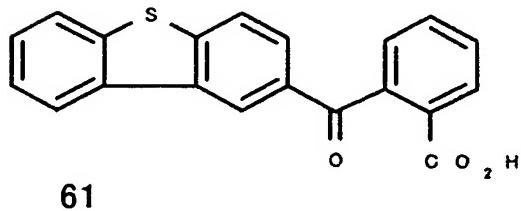
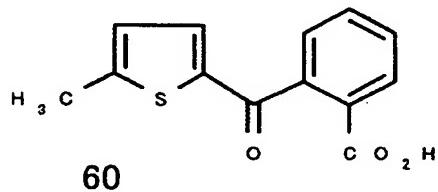


## 【0074】

一般式(6)において、mが1の場合であって、R<sub>4</sub>が複素環基、R<sub>6</sub>がフェニル基の場合の化合物は、以下のカルボン酸(60及び61)が挙げられる。

## 【0075】

## 【化19】



## 【0076】

一般式(4)における配位子としてのカルボン酸イオンが誘導されるカルボン酸は、公知の合成方法により合成することが出来る。合成法については、例えば、新実験化学講座第14巻「有機化合物の合成と反応(I I)」第921頁(1977)日本化学会編、又は、第4版実験化学講座第22巻「有機合成I V」第1頁(1992)日本化学会編等に記載されている。代表的な合成法としては、対応する第1アルコールやアルデヒドの酸化反応、エステルや二トリルの加水分解反応、酸無水物によるフリーデル・クラフツ反応等が挙げられる。

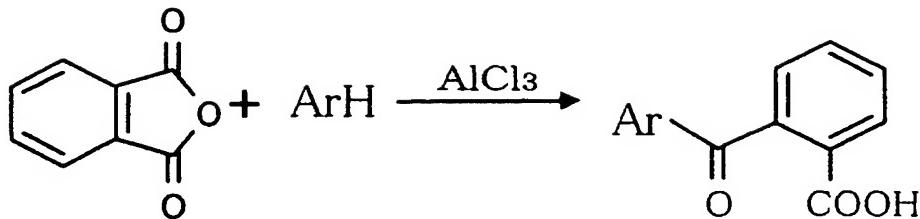
## 【0077】

特に、無水フタル酸、ナフタル酸無水物、無水こはく酸、ジフェン酸無水物、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、2, 3-ビリダジンジカルボン酸無水物等のジカルボン酸の環状無水物を用いたフリーデル・クラフツ反応では、分子内にカルボニル基を有するカルボン酸が合成できる。例えば、芳香族炭化水素又は芳香族複素環と無水フタル酸とを用いたフリーデル・クラフツ反応によれば、下記反応式に示すように、ベンゼン環のオルト位にカルボニル基が結合したカルボン酸が容易に合成できる。ベンゼン環のオルト位にカルボニル基が結合したカルボン酸は、パラ位置換体に比べ輝度が高い錯体が得られやすいことから好ましい。尚、式中、A<sub>r</sub>は、芳香族炭化水素又は芳香族複素環を表す。

## 【0078】

(22)

【化20】



【0079】

一般式(4)におけるルイス塩基からなる補助配位子(R<sub>5</sub>)としては、前述した一般式(2)におけるルイス塩基からなる補助配位子(R<sub>2</sub>)と同様な化合物が挙げられる。

【0080】

本実施の形態が適用される発光装置10において、蛍光体層12は、例えば、ユーロピウム錯体と、必要に応じて、例えば、白色発光体の場合は、後述するように、他の青色蛍光体、緑色蛍光体を混合する等、他の希土類イオン錯体、その他無機蛍光体を、適当なバインダー樹脂中に混合又は分散させた樹脂組成物として調製し、これを、外部キャップ13の内壁等の半導体発光素子11からの光を吸収する位置に塗布その他の方法により配置される。バインダ樹脂としては、通常、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂等が挙げられる。具体的には、例えば、ポリメタアクリル酸メチル等のメタアクリル樹脂；ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体等のスチレン系樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリエステル樹脂；フェノキシ樹脂；ブチラール樹脂；ポリビニルアルコール；エチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセートブチレート等のセルロース系樹脂；エポキシ樹脂；フェノール樹脂、シリコーン樹脂等が挙げられる。

【0081】

本実施の形態が適用される発光装置10は、ガラス製の外部キャップ13の内側が、紫外線吸収剤を含有する紫外線吸収層14bにより被覆され、外光からの紫外光を遮蔽する手段が設けられている。紫外線吸収層14bに含有される紫外線吸収剤は、特に限定されないが、例えば、o-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系；2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系；エチル-2-シアノ-3、3-ジフェニルアクリレート、5-エチルヘキシル-2-シアノ-3、3-ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系；フェニルサルチレート、4-t-ブチルフェニルサルチレート等のサルチル酸系；2-エチル-5'-t-ブチル-2'-エトキシ-N、N'-ジフェニロキサルアミド等のシュウ酸アニリド系；さらに、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニアム等の無機酸化物系等が例示される。尚、これらの無機酸化物は、ガラスに含有されて紫外線遮蔽ガラスとして用いてもよい。

【0082】

有機系紫外線吸収剤は樹脂中に溶解して使用できるため透明性が良好である。また、無機の紫外線吸収剤は、平均粒子径100nm以下の分散粒子を用いることにより、透明性に優れた紫外線遮蔽層を得ることができる。また、酸化チタン等の光活性のある化合物は、粒子表面がシリカ等の不活性物質により処理されることが好ましい。これらの紫外線吸収剤は、添加量を調整することにより紫外線の遮蔽効果を調整できる。中でも、350nm以下の紫外線を遮蔽する紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系や酸化亜鉛等が挙げられ、単独で、あるいはそれらを2種類以上組み合わせて使用してもよい。これらの紫外線吸収剤を用いることにより、波長が350nm以下の光を実質的に遮蔽することができるが、さらに、バインダ樹脂等の有機化合物の劣化を防止し、発光装置の耐久性を向上させ

(23)

るためには、波長が400nm以下の近紫外光を遮蔽することが好ましく、上述の紫外線吸収剤の中から適宜選択することにより達成される。

【0083】

紫外線吸収剤は、通常、適當な樹脂と混合して使用される。使用する樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂等が挙げられる。具体的には、例えば、ポリメタアクリル酸メチル等のアクリル樹脂；ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体等のスチレン系樹脂；ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂；フェノキシ樹脂；ブチラール樹脂；ポリビニルアルコール；エチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロース系樹脂；エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂等が挙げられる。中でも、透明性、耐熱性、耐光堅牢度の点から、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ポリビニルアルコール等が好ましい。

【0084】

本実施の形態が適用される発光装置10は、ユーロピウム錯体等の希土類イオン錯体を含有する赤色蛍光体と共に、青色蛍光体と緑色蛍光体と備え、これらを組み合わせることにより、白色光を発光することができる。青色蛍光体又は緑色蛍光体としては、公知の蛍光体を使用することができる。例えば、青色蛍光体としては、ZnS:Ag, Sr

$5(\text{PO}_4)_3\text{Cl:Eu}$ 、 $\text{BaMgAl}_10\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 等の無機蛍光体が挙げられる。また、緑色蛍光体としては、 $\text{ZnS:Cu}$ 、 $\text{ZnS:CuAl}$ 、 $\text{BaMgAl}_10\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{Mn}$ 等の無機蛍光体が挙げられる。また、このほかに青色蛍光体としてはツリウム錯体が、緑色蛍光体としてはテルビウム錯体等の有機蛍光体が挙げられる。これらの錯体の配位子としては、公知の配位子の他に、本実施の形態におけるユーロピウム錯体の配位子として使用される芳香族基を含むカルボン酸イオンを用いることができる。これらの蛍光体を用いて白色光を発光させるには、これらの蛍光体混合物を含む蛍光体樹脂層を蛍光体層12とすればよい。さらに、これらの蛍光体樹脂層を、半導体発光素子11上に配置してもよい。また、青色蛍光体と、緑色蛍光体を含む樹脂層のみを半導体発光素子11上に配置し、赤色の蛍光体層12と組み合わせて用いることもできる。

【0085】

尚、本実施の形態においては、蛍光性錯体と樹脂からなる蛍光体層12が外部キャップ13の内側に被膜の形態で設けられているが、他の態様を採用することも可能である。例えば、マウントリード26bの上部に備えられた半導体発光素子11上に無機蛍光体を含む無機蛍光体層を設け、さらにその上に錯体を含む蛍光体と樹脂とからなる蛍光体のフィルムを積層する方法、半導体発光素子11上に断熱層又は拡散層を介して蛍光体のフィルムを積層する方法等が挙げられる。この場合、外部キャップ13を設げずに、装置全体を紫外線吸収剤を含有するエポキシ樹脂により砲弾型の形状に封止し、外光の紫外線から蛍光体を遮蔽することができる。

【0086】

(第2の実施形態)

図2は、第2の実施形態の発光装置を説明するための図である。図2に示された発光装置20は、プランケット28と、プランケット28に取り付けられたマウントリード26b及びインナーリード26aと、プランケット28の下部に取り付けられ、マウントリード26b及びインナーリード26aと導通する電気接点29と、マウントリード26b上部のカップ内に収納された半導体発光素子21と、マウントリード26b上部のカップ内に充填され、半導体発光素子21を固定するエポキシ樹脂等の封止樹脂部27と、インナーリード26aと半導体発光素子21とを導通する導電性ワイヤ25aと、半導体発光素子21とマウントリード26bとを導通する導電性ワイヤ25bと、これらを封止しドーム型に形成されたエポキシ樹脂部24と、エポキシ樹脂部24中に分散された微粒子の蛍光体22と、エポキシ樹脂部24の外側を被覆し、紫外線吸収剤を含有する紫外線吸収層23とを有する。尚、蛍光体22はエポキシ樹脂部24中に溶解されていてもよい。

【0087】

蛍光体22は、エポキシ樹脂部24の外側に設けた紫外線吸収層23により、外光の中の

(24)

紫外光から遮蔽され、波長350nm以下の光から実質的に遮蔽される必要があり、樹脂等の有機化合物の保護の点から400nm以下の紫外線を遮蔽することが好ましい。尚、紫外線吸収層23を設けない場合は、エポキシ樹脂部24中に、紫外線吸収剤を配合することにより、波長350nm以下の光を遮蔽することが可能である。

【0088】

(第3の実施形態)

図3は、第3の実施形態の発光装置を説明するための図である。図3に示された発光装置30は、プランケット38と、プランケット38に取り付けられたマウントリード36b及びインナーリード36aと、プランケット38の下部に取り付けられ、マウントリード36b及びインナーリード36aと導通する電気接点39と、インナーリード36aと半導体発光素子31とを導通する導電性ワイヤ35aと、半導体発光素子31とマウントリード36bとを導通する導電性ワイヤ35bと、マウントリード36b上部のカップ内に収納された半導体発光素子31と、マウントリード36b上部のカップ内に充填され、半導体発光素子31を固定するエポキシ樹脂等の封止樹脂部37と、これらを収納する外部キャップ33と、外部キャップ33の上部に設けられた蛍光体層32と、蛍光体層32に積層された紫外線吸収剤を含有する紫外線吸収層34aとガラス窓34bとを有する。尚、外部キャップ33の内部は、不活性ガスが充填されている。蛍光体層32は、紫外線吸収層34aにより、外光の中の波長350nm以下の光から遮蔽される。

【0089】

本実施の形態が適用される発光装置10及び発光装置20は、単独で、又は複数個を組み合わせることにより、種々の照明装置として使用することができる。照明装置としては、例えば、照明ランプ、液晶パネル用パックライト、超薄型照明等が挙げられる。

【0090】

【実施例】

以下に実施例を挙げて、本実施の形態を、より具体的に説明する。尚、本実施の形態は、実施例に限定されるものではない。また、実施例中の部及び%は、特に断らない限り総て重量基準である。

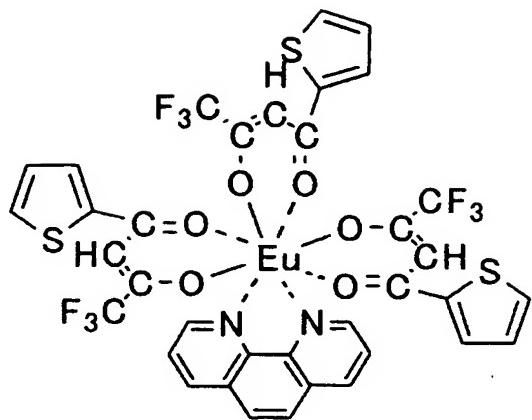
【実施例1】

下記式で示されるユーロピウム(Eu)錯体10部と、ポリビニルブチラール(積水化学社製 エスレックBL-1)のメチルエチルケトン溶液(濃度20%)200部とを混合して混合溶液を調製し、この混合溶液0.2~0.3gを直径14mmのガラスアンプル内部に塗布し乾燥して蛍光体の被膜を形成した。次に、このアンプルを真空封止(2.5×10<sup>-5</sup>トール)し、Eu錯体蛍光の被膜が内面に塗布された真空封止ガラスアンプルを作成した。このガラスアンプルの外側に、図4に示した波長-透過率挙動を有する395nmの透過率が50%の紫外線遮蔽フィルタ(三菱レーヨン社製 アクリブレンHB-S006)を被せ、次に、耐光試験機(アトラス社製 Ci4000)を用いて、紫外領域から可視領域迄の光を、120時間、400時間及び2500時間、それぞれ照射し、その後、ユーロピウム(Eu)錯体を含有する蛍光体の蛍光強度を、日立蛍光分光測定器F4500を用いて測定した。結果を表1に示す。尚、図6は、耐光試験機の光源(キセノンランプ)の放射スペクトルである。蛍光体の蛍光強度は、耐光試験機による光を照射しない場合の蛍光強度を100とした指標として表す。数値が100に近いほど、耐光性が良好である。

【0091】

【化21】

(25)



【0092】

(実施例2)

370 nmの透過率50%、350 nmの透過率2%の紫外線遮蔽フィルタ（富士写真フィルム社製カットフィルタSC37）を用いたこと以外は実施例1と同様にして耐光性試験を行った。結果を表1に示す。

【0093】

(比較例1)

330 nmの透過率50%の紫外線遮蔽フィルタ（東芝色ガラスフィルタ UV33）を用いたこと以外は実施例1と同様にして耐光性試験を行った。結果を表1に示す。

【0094】

(比較例2)

紫外線遮蔽フィルタを付けなかったこと以外は実施例1と同様にして耐光性試験を行った。結果を表1に示す。

【0095】

【表1】

	実 施 例		比 較 例	
	1	2	1	2
紫外線遮蔽フィルタ	アクリプレン	SC37	UV33	なし
照射時間 0	100	100	100	100
120時間	100	100	82	71
400時間	106	102	73	63
2500時間	107	104	—	—

【0096】

表1の結果から、395 nmの透過率が50%の紫外線遮蔽フィルタを用いた場合（実施例1）と、370 nmの透過率50%、350 nmの透過率2%の紫外線遮蔽フィルタを用いた場合（実施例2）で、長時間の光照射において蛍光強度の低下が見られない耐光試験結果が得られ、極めて良好な耐光性を示すことが分かる。

【0097】

これに対して、330 nmの透過率50%の紫外線遮蔽フィルタを用いた場合（比較例1）

(26)

)と、紫外線遮蔽フィルタを付けない場合(比較例2)とは、蛍光体の蛍光強度が急激に低下する耐光試験結果が得られ、耐光性が極めて劣ることが分かる。

【0098】

(実施例3)

スライドガラス上に実施例1と同様にして蛍光体層を設け、蛍光体層の上部にエポキシ樹脂を積層して熱硬化し、厚さ2mmの封止層を設けた。この封止層上に、370nmの透過率50%及び350nmの透過率2%の紫外線遮蔽フィルタ(紫外線遮蔽フィルタ(SC37))を被せ、光照射時間を40時間、80時間、120時間としたこと以外は実施例1と同様の条件で、耐光性試験を行った。結果を表2に示す。

【0099】

(比較例3)

実施例3において調製した封止層上に紫外線遮蔽フィルタを被せずに、実施例3と同様の条件で、耐候性試験を行った。尚、ガラス(バイレックス(登録商標)厚さ2mm)の波長-透過率挙動を図5に示す。結果を表2に示す。

【0100】

【表2】

	実施例3	比較例3
光照射時間 0	100	100
40時間	103	90
80時間	98	73
120時間	93	64

【0101】

表2の結果から、370nmの透過率50%、350nmの透過率2%の紫外線遮蔽フィルタを用いた場合(実施例3)は、蛍光強度に変化が見られない結果が得られ、極めて良好な耐光性を示すことが分かる。これに対して、紫外線遮蔽フィルタを付けない場合(比較例3)は、図5に示すように、ガラスのみでは波長350nm以下の紫外線がよく透過するため、蛍光体の耐光性が極めて劣ることが分かる。

【0102】

(実施例4)

実施例3と同様にして、発光波長375nmのLED(日亜化学工業株式会社製 NSHUS550)の上部に蛍光体層とエポキシ樹脂封止層を設け、実施例3と同様の条件で、耐候試験機を用いて、光照射を80時間行った後に、LEDを点灯し、蛍光体の発光強度を測定したところ、光照射前とほぼ同じ発光強度であった。

【0103】

(実施例5)

実施例1で用いたEu錯体(I)と青色蛍光体、(Sr, Ca, Ba, Mg)<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>:Euと緑色蛍光体、ZnS:Cu, Au, Alを重量比で3:54:43の割合で混合し、ポリビニルアルコール水溶液中に分散した分散液を厚さ75μmのポリエチルフィルム上に塗布乾燥し、厚さ20μmの蛍光体層を作製した。この蛍光体層と紫外線遮蔽フィルタ(SC37)をLED素子の金属キャップが収まるサイズで円形にカットし、紫外線遮蔽フィルタが外側になるように、フィルタ、蛍光体層の順にキャップ内の入れて固定した。このキャップを395nmのピーク波長のLEDペアチップ(クリー社製)に窒素雰囲気下で封止し、白色光のLEDを作製した。これを耐光試験機で120

(27)

時間光照射した後点灯したところ、照射前と同等の輝度の白色光が得られた。

【0104】

## 【発明の効果】

かくして本発明によれば、蛍光性錯体を含有する蛍光体の耐久性を向上させ、高強度の発光を発生させることのできる発光装置、それを使用した照明装置が提供される。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施の形態の発光装置を説明するための図である。

【図2】第2の実施の形態の発光装置を説明するための図である。

【図3】第3の実施の形態の発光装置を説明するための図である。

【図4】紫外線遮蔽フィルタの波長-透過率挙動を示す図である。

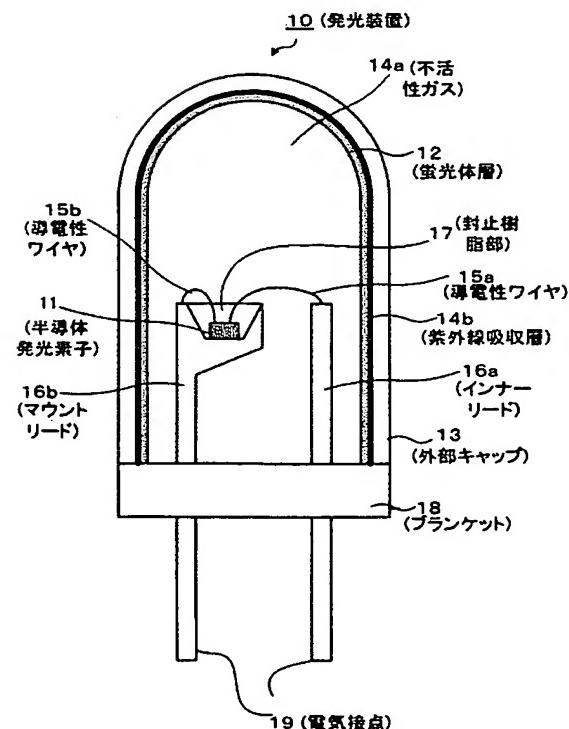
【図5】ガラスの波長-透過率挙動を示す図である。

【図6】耐光試験機の光源の放射スペクトルを示す図である。

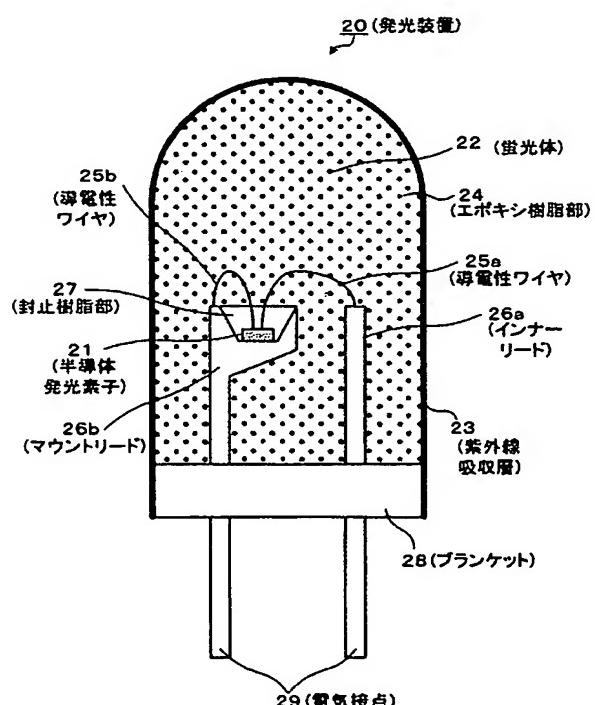
## 【符号の説明】

10, 20, 30…発光装置、11, 21, 31…半導体発光素子、12, 32…蛍光体層、13, 33…外部キャップ、14a…不活性ガス、14b, 23, 34a…紫外線吸収層、15a, 15b, 25a, 25b, 35a, 35b…導電性ワイヤ、16a, 26a, 36a…インナーリード、16b, 26b, 36b…マウントリード、17, 27, 37…封止樹脂部、18, 28, 38…プランケット、19, 29, 39…電気接点、22…蛍光体、24…エポキシ樹脂部、34b…ガラス窓

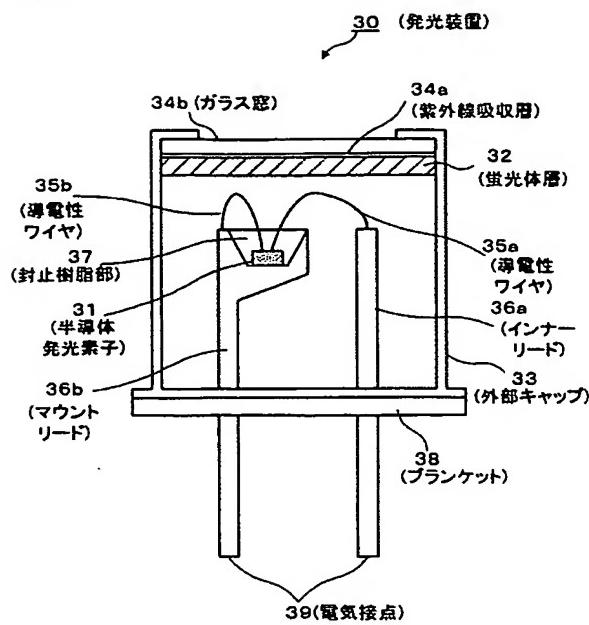
【図1】



【図2】

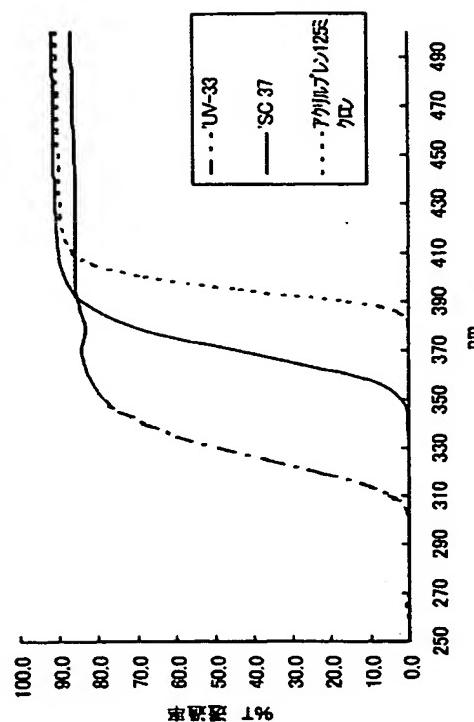


【図3】

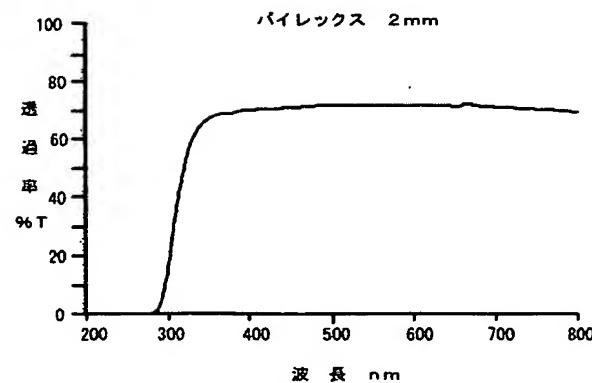


(28)

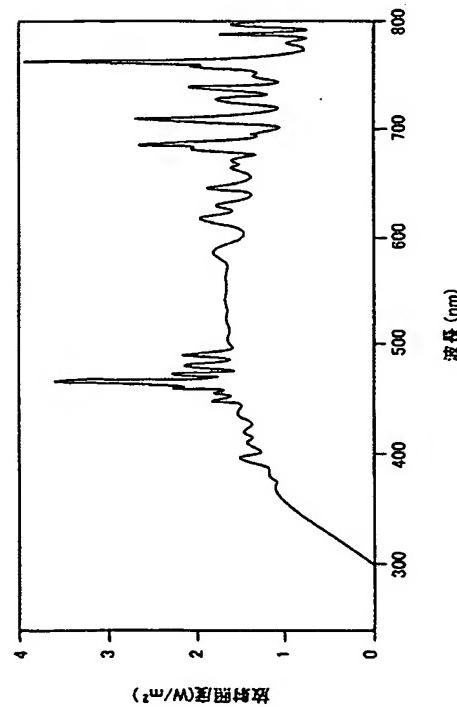
【図4】



【図5】



【図6】



(29)

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

F I

テーマコード（参考）

H 0 1 J 61/44

H 0 1 J 61/44

N

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

N

F ターム (参考) 5C043 AA07 CC09 DD28 DD33 EA15 EB01  
5F041 AA11 AA44 DA18 DA44 DA76 DB01 DB06 EE25 FF11